УДК 537.2.533.922

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ГАЗОВОЙ СМЕСИ SF_6 и N_2

А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнёв, В.А. Власов*, С.А. Сосновский*, В.В. Ежов

ГНУ НИИ ВН при ТПУ. E-mail: aipush@mail.ru
*Томский политехнический университет. E-mail: ssa77@mail2000.ru

Представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида серы в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, энергозатраты электронного пучка на диссоциацию фторидного соединения. Проведено термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 газовых сред при инжекции электронного пучка.

Введение

Уникальные свойства плазмы, образующейся при воздействии импульсного электронного пучка (высокая степень неравновесности, однородное возбуждение больших объемов газа при высоких давлениях, высокая скорость возбуждения), позволяют реализовать новые физические принципы инициирования химических реакций. К ним относится диссоциация колебательно-возбужденных молекул, цепные плазмохимические процессы, плазмо-каталитические реакции и др. При этом энергия сильноточного электронного пучка составляет незначительную часть полной энергии, затраченной на проведение реакции. В плазмохимических процессах разложения промышленных газов (CS_2, SO_2, CO_2, NO_2 и др.) и окисления углеводородов затраты энергии электронного пучка не превышали 30 % энергии диссоциации исходных молекул [1–3].

Ранее нами были выполнены исследования по восстановлению вольфрама из гексафторида вольфрама в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком [4, 5]. Выполненный анализ возможных механизмов организации цепной реакции разложения гексафторида вольфрама (радикальный, плазмо-каталитический или ионно-кластерный) показал, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида вольфрама вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Другие механизмы организации цепного процесса в нашем случае не могут обеспечить баланс энергии между затратами энергии электронного пучка на прямое восстановление вольфрама и необходимыми затратами энергии. При воздействии импульсного электронного пучка возможно совместное протекание рассмотренных механизмов цепных реакций.

С целью определения основных закономерностей процесса восстановления фторидов в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, нами были

выполнены исследования процесса разложения гексафторида серы в смеси с азотом.

1. Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования по разложению гексафторида серы были выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [6, 7]. Кинетическая энергия электронов составляла 450...500 кэВ, полная энергия электронов за один импульс в данных экспериментах равнялась 90 Дж. Длительность импульса на полувысоте составляла 60 нс, диаметр пучка 5 см, плотность электронного тока на входе реактора не превышала 0,4 кА/см^2. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Давление в реакторе и энерговклад электронного пучка в газ контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [8, 9]. Состав исходной реагентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром МХ-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП "Лан-7" с гальванической развязкой. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика масс-спектра.

2. Разложение гексафторида серы в смеси с азотом

Аналогично экспериментам по разложению гексафторида вольфрама [4], были выполнены исследования по восстановлению серы из SF_6 при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь 46 кПа SF_6 + 46 кПа N_2 + 8 кПа Ar. Аргон был введен в исходную реагентную смесь для нормирования регистрируемых масс-спектрограмм. Аргон, как инертный газ, не взаимодействовал с другими газами, поэтому площадь пика Ar на масс-спектрограмме не должна изменяться.

В нашем случае за счет диссоциации прямым электронным ударом:

$$SF_6 + e \rightarrow S + 3F_2 + e$$

или диссоциативного захвата низкоэнергетических электронов:

$$SF_6 + e \rightarrow SF_6^- \rightarrow S + 3F_2 + e$$

образуется фтор, вступающий затем в экзотермическую реакцию с молекулярным азотом:

$$N_2 + 3F_2 = 2NF_3 + 2{,}6 \text{ эВ}.$$

Энергия, которая выделяется в экзотермической реакции, может расходоваться на разложение исходного гексафторида серы.

На рис. 1 приведена масс-спектрограмма смеси газов в реакторе после 200 импульсов электронного пучка. В масс-спектрограмме смеси газов после воздействия электронного пучка появились новые пики с *m/e* 44, 68, 83, 102 и 106. Пик, соответствующий атомам серы (*m/e* = 32), имел малую интенсивность.

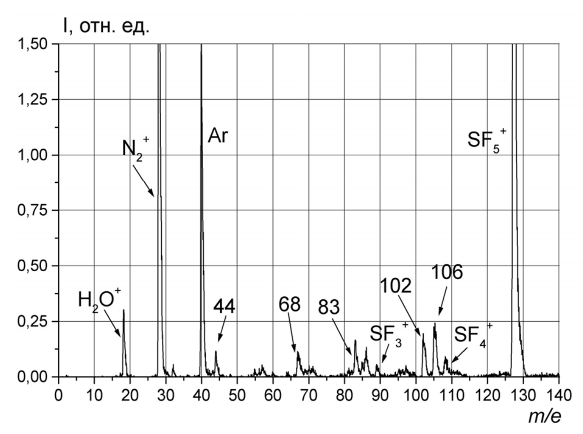


Рис. 1. *Масс-спектрограмма смеси SF_6 + N_2 + Ar после 200 импульсов электронного пучка*

На рис. 2 приведена зависимость площади пиков, соответствующих азоту N_2^+ (*m/e* = 28) и осколочному иону SF_5^+ (*m/e* = 127) от числа импульсов воздействия электронного пучка на смесь газов. Молекулярный ион SF_6^+ в масс-спектре не зарегистрирован. В исходной смеси газов кислород не регистрировался даже в следовых количествах, поэтому пик масс-спектра с *m/e* = 28 соответствует молекулярному азоту, а не монооксиду углерода CO^+.

При разложении гексафторида серы в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка зафиксировано образование тонкой пленки серы на стеках реактора.

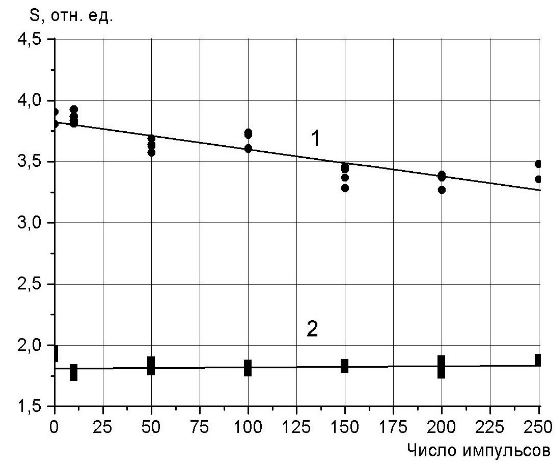


Рис. 2. *Зависимость площади пиков S от числа импульсов электронного пучка. 1) осколочный ион гексафторида серы SF_5^+, 2) азот N_2^+*

Для оценки полных энергозатрат электронного пучка при разложении гексафторида серы допустим, что вся энергия электронного пучка поглощается в газе и расходуется на разложение SF_6 (оценка сверху). Для смеси 46 кПа SF_6 + 46 кПа N_2 + 8 кПа Ar при энергии электронного пучка 90 Дж за импульс (рабочий режим при исследованиях) поглощенная доза составляла 0,8 Мрад за импульс. При разложении 15 % исходного гексафторида серы за 200 импульсов (рис. 2) энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 20 эВ. Пол-

ные энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом были больше стандартной энтальпии образования SF_6, равной 1207 кДж/моль (12,4 эВ/моль).

Выполненные исследования показали, что импульсный электронный пучок не полностью поглощается реагентной смесью газов. Часть электронов достигает стенок реактора при рассеянии, часть электронов проходит реактор без столкновений с молекулами реагентного газа. Для анализа механизмов диссоциации гексафторида серы важно учесть непроизводительные потери энергии электронного пучка.

Для оценки реальных энергозатрат электронного пучка на диссоциацию SF_6 были проведены измерения доли энергии электронного пучка, поглощенной газом. В качестве эталонного газа выбран аргон, т.к. в нем под действием электронов пучка не происходят химические превращения, и вся поглощенная энергия электронов расходуется на нагрев газа. Энергию, поглощенную газом, оценивали по изменению давления в реакторе по методике, приведенной в работах [8, 9].

На рис. 3 приведена зависимость эффективности поглощения энергии электронного пучка (отношение энергии электронного пучка, затраченной на нагрев аргона, к полной энергии пучка) от величины кинетической энергии электронов. Кинетическую энергию электронов оценивали по величине ускоряющего напряжения, приложенного к диоду. Исследования показали, что при энергии электронов пучка выше 475 кэВ эффективность поглощения не превышает 20 %.

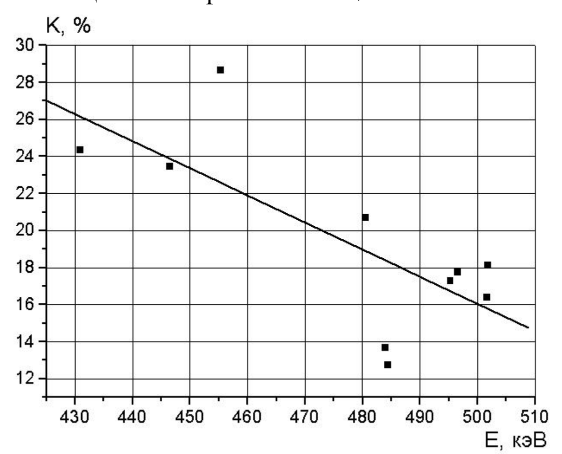


Рис. 3. *Зависимость эффективности поглощения энергии электронного пучка в реакторе с аргоном от кинетической энергии электронов*

Выполним расчеты реальных энергозатрат электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом. Допустим, что 20 % энергии электронного пучка диссипирует в газе и расходуется только на разложение SF_6. Для смеси $SF_6 + N_2 + Ar$ аналогично получим, что энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ. Реальные энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом были меньше стандартной энтальпии образования SF_6. При расчете реальных затрат энергии электронов не учитывали потерь энергии на возбуждение и диссоциацию азота, поэтому затраты энергии электронов на разложение одной молекулы гексафторида серы будут меньше 5 эВ.

3. Математическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 газовых сред

Расчет низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 был проведен на компьютере с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов "TERRA". Расчеты выполнялись для интервала температур 300...10000 K и интервала давлений исходной смеси 0,01...0,1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей N_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: S:F:N – 32:114:28. Часть данных расчётов представлена на рис. 4.

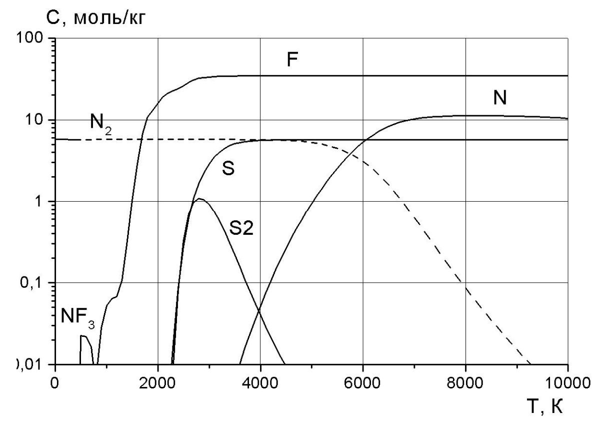


Рис. 4. *Расчетные значения мольных концентраций серы и трифторида азота в низкотемпературной плазме N_2 и SF_6*

Газовая фаза в случае плазмы N_2 и SF_6, в диапазоне температур от 2000...10000 K состоит в основном из O, O_2, H, H_2, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2, O_3, O^+, O^-, O_2^+, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+, OH^+, OH^-, HO_2^-, H_2O^+, H_3O^+. В области низких температур стабильными продуктами являются NF_3, N_2 и конденсированная фаза серы.

Расчёты показывают, что в исследуемой системе образование трифторида азота термодинамически возможно.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в условиях плазмы импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение гексафторида серы. Аналогично разложению гексафторида вольфрама в смеси с азотом [4] разложение SF_6 в смеси с азотом протекает с затратами энергии электронов пучка меньшими, чем

стандартная энтальпия образования гексафторида серы. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. При радиолизе смеси гексафторида серы с азотом импульсным электронным пучком не зафиксирована убыль азота. Поэтому источником энергии на разложение гексафторида серы была не экзотермическая реакция синтеза трифторида азота, а другие экзотермические процессы. Вероятно, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида вольфрама вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Наличие атомов серы и буферного газа (азота, гексафторида серы и др.) способствует формированию кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии микросекундного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – В. 4. – С. 52–56.
2. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – В. 5. – С. 102–107.
3. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – В. 19. – С. 40–43.
4. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 89–93.
5. Kondrat'ev N.A., Pushkarev A.I., Remnev G.E., Pushkarev M.A. Investigation of interaction pulse power electron beams with vapor hexofluoride tungsten // Proc. of 3 Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. – Mianyang, China, 2002. – P. 323–325.
6. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
7. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Goncharov D.V. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEJ Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – V. 124. – № 6. – P. 491–495.
8. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л., Суслов А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 7. – С. 93–97.
9. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал. – 2002. – Т. 48. – № 2. – С. 260–264.

УДК 620.179.13